



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 297/08, C08L 23/12 // C08F 110/06, 210/16, (C08L 23/12, 23:16) (C08L 23/12, 23:08)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/11684</p> <p>(43) 国際公開日 1999年3月11日(11.03.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03855</p> <p>(22) 国際出願日 1998年8月28日(28.08.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/249942 1997年8月29日(29.08.97)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP] 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 深沢 徹(FUKAZAWA, Tooru)[JP/JP] 〒290-0003 千葉県市原市辰巳台東三丁目27番2 チッソ向陽寮301 Chiba, (JP) 下村洋三(SHIMOMURA, Yozo)[JP/JP] 〒290-0156 千葉県市原市草刈1872番地 ちはら台4-10-2 サウスヒルズ中央3-307 Chiba, (JP) 川添俊次(KAWAZOE, Shunji)[JP/JP] 〒290-0035 千葉県市原市松ケ島691番地 Chiba, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: POLYPROPYLENE/PROPYLENE-ETHYLENE COPOLYMER COMPOSITION AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF</p> <p>(54) 発明の名称 ポリプロピレン/プロピレン・エチレン共重合体組成物及びその製造方法</p> <p>(57) Abstract A polypropylene/propylene-ethylene copolymer composition having a melt flow rate (ASTM D-1238) of 1 to 80 g/10min and being prepared by preparing a propylene polymer having a melt flow rate of 15 to 99 g/10min and a tie molecule volume fraction (β) of 1.38 % or above in an amount of 60 to 95 wt. % based on the final composition and then preparing in a second stage an ethylene-propylene copolymer having an ethylene content of 20 to 80 wt.% in an amount of 5 to 40 wt. % based on the final composition; and a process for the preparation thereof. The composition is well balanced among rigidity, toughness, impact resistance and so on.</p>		

(57)要約

本発明は、メルトフローレート (ASTM D-1238) が 15 ~ 99 g / 10 分の範囲内で、タイ分子体積分率 (β) が 1.38 % 以上であるプロピレン重合体を最終組成物の 60 ~ 95 重量%を製造し、次いで第2段階でエチレンの含有量が 20 ~ 80 重量%のエチレン・プロピレン共重合体を最終的に得られる組成物の全重量の 5 ~ 40 重量%製造することにより得られる、メルトフローレートが 1 ~ 80 g / 10 分であるポリプロピレン/プロピレン・エチレン共重合体組成物及びその製造方法である。

上記組成物は、剛性、靱性、耐衝撃性等のバランスに優れている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TC	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

ポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、ポリプロピレンとプロピレン・エチレン共重合体とから成る組成物（以下、“ポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物”という）及びその製造法に係り、さらに詳しくは、剛性、靱性、耐衝撃性等のバランスに優れたポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

ポリプロピレン樹脂は比較的安価でかつ優れた諸特性を有することから、従来から多岐の分野にわたり使用されている。しかし、耐衝撃性、特に低温下での耐
15 衝撃性の向上が求められていた。これまで、この問題を解決する多くの方法が提案されている。一般的にはまず最初にプロピレンホモポリマー成分を形成し、その後エチレン・プロピレンランダムコポリマー成分を導入したプロピレン系ブロック共重合体を製造する方法が行われている。プロピレン系ブロック共重合体はプロピレンポリマーと比較して耐衝撃性が向上する反面、剛性、硬度及び耐熱
20 性が低下する。

これらの短所を改良する方法として、特開平 5-117342 号公報に記載されるように、第 1 段重合体と第 2 段重合体のメルトフローレート比による方法等が提案され、自動車、家電分野等の各産業分野で広く用いられている。

しかし、前述した特開平 5-117342 号公報でも剛性、靱性、耐衝撃性等
25 のバランスは不十分であった。

本発明の課題は高剛性、高靱性、高衝撃強度に優れたポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物及びその製造方法を提供することにある。

本発明者らは上記問題点を鑑みてプロピレン-エチレンブロック共重合体の剛

性、靱性・耐衝撃性のバランスを向上させるべく鋭意研究を重ねた結果、2段階重合によりプロピレン・エチレン共重合体組成物を生成し、その際第1段階重合体は、タイ分子体積分率(β)が1.38%以上であるポリプロピレンを重合し、第2段階で第1段階で生成したポリプロピレンの回りにプロピレン・エチレン共重合体5を生成させることにより、高剛性、高靱性、高衝撃性に優れたポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

発明の開示

10 すなわち、本発明で特許請求される発明は以下のものである。

(1) 第1段階(重合工程(I))で高立体規則性触媒および水素存在下にプロピレンの重合を実施して、メルトフローレート(ASTM D-1238、以下同様)が15～99 g/10分の範囲内で、配向した試料から測定し得られた、

$$\beta = (1 - 0.01 X_c) E / (41 - 0.01 X_c \cdot E)$$

15 X_c : 結晶化度(%), E (GPa): 弾性率

で与えられる、タイ分子体積分率(β)が1.38%以上であるプロピレン重合体を最終的に得られる組成物の全重量の60～95重量%を製造し、

次いで第2段階(重合工程(II))で第1段階で製造された生成物に、エチレンの含有量が20～80重量%となるように、エチレンおよびプロピレンを供給して20 プロピレン・エチレン共重合体を最終的に得られる組成物の全重量の5～40重量%製造することにより得られる、

メルトフローレートが1～80 g/10分である、ポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物。

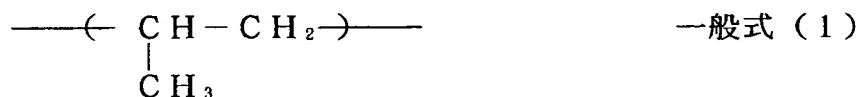
25 (2) 重合工程(I)で得られるプロピレン重合体のメルトフローレート(MFR(i))と重合工程(II)で得られるプロピレン・エチレン共重合体のメルトフローレート(MFR(ii))の比MFR(i)/MFR(ii)の常用対数の値が2～9である前記1項に記載のポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物。

(3) 重合工程 (I) で得られるプロピレン重合体のメルトフローレート (MFR (i)) と重合工程 (II) で得られるエチレン・プロピレン共重合体のメルトフローレート (MFR (ii)) の比 $MFR (i) / MFR (ii)$ の常用対数の値が 4 ~ 7 である前記 1 項に記載のポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物。

(4) 該組成物のメルトフローレートが 20 ~ 30 g / 10 分である前記 1 項に記載のポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物。

(5) 該組成物のメルトフローレートが 40 ~ 80 g / 10 分である前記 1 項に記載のポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物。

(6) 該プロピレン重合体が、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位からなる、数平均分子量が 10000 ~ 60000、密度が 0.90 ~ 0.92 g / cm³、タイ分子体積分率 (β) が、1.38 % 以上であるプロピレン重合体である前記 1 項に記載のポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物。



(7) 高立体規則性触媒を用い、第 1 段階 (重合工程 (I)) で高立体規則性触媒及び水素存在下にプロピレンの重合を実施して、メルトフローレート (ASTM D-1238、以下同様) が 15 ~ 99 g / 10 分の範囲内で、配向した試料から測定し得られた、

$$\beta = (1 - 0.01 X_c) E / (41 - 0.01 X_c \cdot E)$$

X_c : 結晶化度 (%)、 E (GPa) : 弾性率

で与えられる、タイ分子体積分率 (β) が 1.38 % 以上であるプロピレン重合体を最終的に得られる組成物の全重量の 60 から 95 重量%を製造し、

次いで第 2 段階 (重合工程 (II)) で第一段階で製造された生成物に、エチレンの含有量が 20 ~ 80 重量%となるように、エチレンおよびプロピレンを供給してプロピレン・エチレン共重合体を最終的に得られる組成物の全重量の 5 ~ 40 重量%製造することにより得られる、

メルトフローレートが 1 ~ 80 g / 10 分である、ポリプロピレン／プロピレ

ン・エチレン共重合体組成物の製造法。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

- 5 本発明における重合工程（I）のプロピレン重合体のメルトフローレート（MFR（i））の範囲は15～99 g／10分で、好ましくは30～99 g／10分であり、タイ分子体積分率（ β ）が、1.38％以上になるように行う。

- β 値の測定は石川優らによってポリマー、37巻、24号、5375-5379頁（1996年）（Polymer., Vol.37, No.24, 5375-5379(1996)）に発表
10 されている方法に基き行い、具体的には以下のとおりに行った。

- バージンポリマー100重量部に、フェノール系熱安定剤であるIRGANO
X1010（テトラキス〔メチレン-3-（3'、5'-ジブチル-4'-ヒ
ドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン）（チバガイギー社製）0.1重量部、
ステアリン酸カルシウム0.1重量部を加え高速攪拌式混合機（例えば商品名ヘ
ンシェルミキサー）で室温下にて2分混合し、該混合物をスクリー径40mm
15 の押出造粒機を用いて200℃で造粒した。ついで該造粒物をプレス機で溶融樹
脂温度230℃、4MPaの条件下にて3分間加熱した後、30℃、14.8M
Paの条件下にて3分間冷却したのち、金型からとりだし、厚さ0.5mmの圧
縮成形シートを得た。この圧縮シートから縦50mm、横6mmの短冊片を打ち
20 抜き、試験片を得た。東洋精機ストログラフを使用し、40℃にて変位速度10
mm／分にて縦方向に該試験片をチャック間距離（10mm）の7倍延伸し、延
伸した該引張試験片のくびれているネッキング部分をハサミで切断した。次に該
切断片の厚み（a）、幅（b）を測定し、再び40℃にて変位速度10mm／分
にて縦方向に試験片を延伸し弾性率：E（GPa）を測定した。また示差熱走査
25 熱量計（109型DSC、デュポン社製）に7倍延伸した切り出し試験片を10
mg充填し、昇温速度20℃で加熱したときに得られるサーモグラムのピークか
ら結晶化度：Xc（％）を測定した。

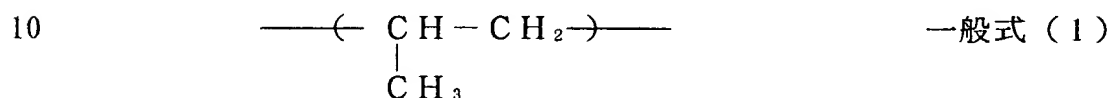
上記測定で得られた弾性率E及び結晶化度：Xc（％）を下式に代入しタイ分

子体積分率 β を求めた。

$$\beta = (1 - 0.01 X c) E / (41 (\text{GPa}) - 0.01 X c \cdot E)$$

重合工程 (I) の重合体の β 値が 1.38% より小さい場合は成形品の靱性が低下する。また MFR (i) が 15 g / 10 分未満の場合はポリマーの熔融流動性が低下し、99 g / 10 分を越える場合はポリマーの靱性が低下する。

本発明のポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物中のプロピレン重合体は、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位からなる、数平均分子量が 10000 ~ 60000、密度が 0.90 ~ 0.92 g / cm³、タイ分子体積分率 (β) が 1.38% 以上のプロピレン重合体であることが好ましい。



プロピレン重合体の数平均分子量が 10000 未満では耐衝撃性が低下し、60000 を超えた場合は流動性が低下し好ましくない。さらに密度が 0.90 g / cm³ 未満では製品の剛性が低下し、0.92 g / cm³ を超えると製品の耐衝撃性が低下し好ましくない。

重合工程 (II) のプロピレン・エチレン共重合体部はプロピレンとエチレンの共重合により生成し、共重合体中のエチレン含有量が 20 ~ 80 重量%、より好ましくは 35 ~ 55 重量%である。エチレン含有量が上記範囲外の場合は得られる重合体の耐衝撃性が低下し好ましくない。

本発明のポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物は、上記重合工程 (I) のプロピレン重合体と重合工程 (II) のプロピレン・エチレン共重合体とからなり、重合工程 (I) の重合体の割合は 60 ~ 95 重量%、重合工程 (II) の共重合体の割合は 5 ~ 40 重量%である。重合工程 (I) のプロピレン重合体の割合が 60 重量%未満である場合は製品の剛性が低下し、95 重量%を越す場合は低温衝撃強度の改善が不十分である。

本発明のポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物のメルトフローレート (230℃における荷重 2.16 kg を加えた場合の 10 分間の熔融樹脂の吐出量、以下 MFR と略記する) は、1 ~ 80 g / 10 分、最も剛性と耐衝

撃性とのバランスがとれた範囲は20～30 g/10分である。しかし、特に成形性を重視した用途には40～80 g/10分の範囲が好ましい。

本発明のポリプロピレン/プロピレン・エチレン共重合体組成物は、機械的強度バランス、特に剛性と靱性・耐衝撃性のバランスに優れており、射出成形用または押し出し成形用樹脂として好適である。

本発明のポリプロピレン/プロピレン・エチレン共重合体組成物において、重合工程(I)及び(II)で用いる触媒の例としては、マグネシウム、チタン、ハロゲン、及び多価カルボン酸エステルを含む固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物と電子供与性化合物を用いて得られる高立体規則性触媒(特開平3-220207号、特開平4-103604号等)、または下記メタロセン化合物を用いて得られる高立体規則性触媒系を用いることができるが、これに限定されない。

メタロセン化合物としては、例えば、下記一般式(2)で表されるキラルな遷移金属化合物およびアルミノキサンからなる化合物が挙げられる。



[式中、 $(C_5H_{4-m}R^1_m)$ および $(C_5H_{4-n}R^2_n)$ は置換シクロペンタジエニル基を示し、 m および n は1～3の整数であり、 R^1 および R^2 は同一または異なってもよく、それぞれ炭素数1～20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、またはシクロペンタジエニル環上の2個の炭素原子と結合して炭化水素で置換されていてもよい1つ以上の炭化水素環を形成している炭化水素基であって、同一または異なってもよい。 Q は $(C_5H_{4-m}R^1_m)$ および $(C_5H_{4-n}R^2_n)$ を架橋するいずれも2価の、炭化水素基、非置換シリレン基、または炭化水素置換シリレン基である。 M はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムから選ばれる遷移金属を示し、 X および Y は同一または異なってもよく、それぞれ水素、ハロゲンまたは炭化水素基を示す。]

このような一般式(2)で表されるメタロセン化合物は、具体的にはジメチルシリレン(3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロライド、*rac*-エチレンビス(インデニ

ル) ジルコニウムジメチル、*rac*-エチレンビス (インデニル) ジルコニウム
ジクロライド、*rac*-ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジメ
チル、*rac*-ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロライ
ド、*rac*-エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジメチル、
5 *rac*-エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロライド、
rac-ジメチルシリレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジメチ
ル、*rac*-ジメチルシリレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジ
クロライド、*rac*-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テ
トラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロライド、*rac*-ジメチルシリレン
10 ビス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジ
メチル、*rac*-エチレンビス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロイ
ンデニル) ハフニウムジクロライド、*rac*-ジメチルシリレンビス (2-メチ
ル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライド、*rac*-ジメチルシ
リレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジメチル、
15 *rac*-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ハフニ
ウムジクロライド、*rac*-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチル
インデニル) ジルコニウムジクロライド、*rac*-ジメチルシリレンビス (2-
メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルシ
リレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ハフニウムジクロライド、
20 *rac*-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジル
コニウムジクロライド、*rac*-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-
ベンゾインデニル) ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルシリレンビス (2-
メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ハフニウムジクロライド、*rac*-ジメ
チルシリレンビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロ
25 ライド、*rac*-ジメチルシリレンビス (2-エチル-4-フェニルインデニ
ル) ジルコニウムジメチル、*rac*-ジメチルシリレンビス (2-エチル-4-
フェニルインデニル) ハフニウムジクロライド、*rac*-ジメチルシリレンビス
(2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロライド、

rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチルが挙げられる。

このなかで特に好ましいのは、ハロゲン化ハフニウム化合物及びハロゲン化ジルコニウム化合物であり、最も好ましくはハロゲン化ハフニウム化合物である。

このようなメタロセン化合物の代表的な合成方法はジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライドを例にとって示すと以下になる。すなわちジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ナトリウムにジクロロジメチルシランを反応させ、ジメチ

ルシリレン（２，４－ジメチルシクロペンタジエニル）（３′，５′－ジメチルシクロペンタジエニル）シランを得、これと四塩化ハフニウムとを反応させてジメチルシリレン（２，４－ジメチルシクロペンタジエニル）（３′，５′－ジメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライドを得ることができる。

- 5 本発明のポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物の製造に使用される原料は、プロピレンおよびエチレンであるが、必要により、本発明の目的が損なわれない程度の他の α -オレフィン、非共役ジエンなどを使用することもできる。

- 10 重合工程（Ⅰ）は高結晶性、高メルトフローレートのプロピレン単独重合体を製造する工程であり、重合工程（Ⅱ）は低メルトフローレートのプロピレン・エチレン共重合体を製造する工程である。該重合は連続式でもバッチ式でもよい。すなわち重合工程（Ⅰ）と重合工程（Ⅱ）は連続して同一系内で行ってもよく、また重合工程（Ⅰ）で得たポリプロピレンを分離した後これに新たに触媒を加えるか、または加えずにエチレンおよびプロピレンを供給し、前記ポリプロピレン
15 と反応するように重合工程（Ⅱ）を行ってもよい。

- 重合工程（Ⅰ）においてはプロピレンを n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素溶媒中で行うスラリー重合、液化プロピレン中で行うバルク重合及び気相重合で採用できる。重合工程（Ⅰ）において、スラリー重合の場合、重合温度は $20 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ で
20 あり、重合圧力は $0 \sim 5 \text{ MPa}$ である。また気相重合の場合、重合温度は $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、重合圧力は $0.2 \sim 5 \text{ MPa}$ である。

- 重合工程（Ⅱ）は、スラリー重合、気相重合ともに重合温度が 20 から 80°C 、好ましくは 40 から 70°C 、圧力 0 から 5 MPa で実施される。第２段階（重合工程（Ⅱ））の生成物中のエチレンの含有量が $20 \sim 80$ 重量％となるように、エ
25 チレンの供給比率を調整してエチレンおよびプロピレンを供給し共重合を行う。

分子量コントロールのため水素が使用され、重合工程（Ⅰ）においては高メルトフローレートの重合体を得るため水素濃度を高くすることが好ましく（例えば水素／プロピレン濃度比（モル比）で 0.15 以上）、また重合工程（Ⅱ）では

低メルトフローレートの共重合体を得るため極めて水素濃度を抑えるか（例えば 1 モル%以下）、または無水素状態にすることが好ましい。

重合工程 (I) において得られる重合体のメルトフローレート (MFR (i)) と重合工程 (II) において得られる重合体のメルトフローレート (MFR (ii)) の比 $MFR (i) / MFR (ii)$ の常用対数の値は好ましくは 2 ~ 9 である。好ましい靱性、曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度を得るためには、この値は 2 以上が好ましく、安定した製造のためには 9 以下が好ましい。さらに好ましくは 4 ~ 8 である。4 以上によりさらに良好な靱性、曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度が得られる。最も好ましくは 4 ~ 7 である。7 以下によりさらに安定した製造条件が得られる。

また本発明のポリプロピレン／プロピレン・エチレンブロック共重合体組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、通常の結晶性ポリプロピレン系重合体、すなわち本発明の範囲外の結晶性ポリプロピレン単独重合体、プロピレン成分を 70 重量%以上含有する、プロピレンとエチレン、ブテンー 1、ペンテンー 1、ヘキセンー 1、オクテンー 1 などの α -オレフィンの 1 種または 2 種以上との低結晶性ないし結晶性ランダム共重合体若しくは結晶性ブロック共重合体、プロピレンと酢酸ビニル若しくはアクリル酸エステルとの共重合体若しくは該共重合体のケン化物、プロピレンと不飽和シラン化合物との共重合体、プロピレンと不飽和カルボン酸若しくはその無水物との共重合体若しくは該共重合体と金属イオン化合物との反応生成物など、又は結晶性ポリプロピレン系重合体を不飽和カルボン酸若しくはその誘導体で変性した変性ポリプロピレン系重合体、結晶性ポリプロピレン系重合体を不飽和シラン化合物で変性したシラン変性ポリプロピレン系重合体などを混合して用いることもできる。

また、各種エラストマー（例えば低結晶性エチレン・プロピレンランダム共重合体、非晶性エチレン・プロピレン・非共役ジエン 3 元共重合体、低結晶性エチレン・ブテンー 1 ランダム共重合体、低結晶性プロピレン・ブテンー 1 ランダム共重合体、低結晶性エチレン・ヘキセンー 1 ランダム共重合体、低結晶性エチレン・オクテンー 1 ランダム共重合体、非晶性エチレン・プロピレンランダム共重

合体、非晶性エチレン・ブテンー１ランダム共重合体、非晶性プロピレン・ブテンー１ランダム共重合体、非晶性エチレン・ヘキセンー１ランダム共重合体、非晶性エチレン・オクテンー１ランダム共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、フッ素ゴム、スチレン・ブタジエン系ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン系ゴム、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレンーイソブレンースチレンブロック共重合体、水添（スチレンー１，４ブタジエン・１，２ブタジエンースチレン）ブロック共重合体、水添（スチレンーイソブレンースチレン）ブロック共重合体、水添（スチレンー１，４ブタジエン・イソブレンースチレン）ブロック共重合体、水添（スチレンー１，４ブタジエン・１，２ブタジエン・イソブレンースチレン）共重合体、水添（スチレンー１，４ブタジエン・１，２ブタジエン）ブロック共重合体、水添（スチレンー１，２ブタジエン・イソブレン）共重合体、水添（スチレンーイソブレン）ブロック共重合体、エチレンーエチレン・ブチレンーエチレンブロック共重合体、エチレンーエチレン・ブチレンブロック共重合体、エチレンープロピレン・ブチレンーエチレンブロック共重合体、エチレンーエチレン・プロピレンーエチレンブロック共重合体、エチレンーエチレン・プロピレンブロック共重合体、スチレンーエチレン・ブチレンーエチレンブロック共重合体、スチレンーエチレン・プロピレンーエチレンブロック共重合体など）又熱可塑性合成樹脂（例えば超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、非晶性エチレンー環状アルケン共重合体（たとえば非晶性エチレンーテトラシクロドデセン共重合体）、ポリブテン、ポリー４ーメチルペンテンの如き結晶性プロピレン系重合体を除くポリオレフィン、アタクチックポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、スチレンアクリロニトリル共重合体、アクリロニトリルーブタジエン・スチレン共重合体、メタクリルーブタジエンースチレン共重合体。ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、フッ素樹脂、石油樹脂（たとえばC₅系石油

樹脂、水添 C_5 系石油樹脂、 C_9 系石油樹脂、水添 C_9 系石油樹脂、 C_5-C_9 共重合石油樹脂、水添 C_5-C_9 共重合体石油樹脂、酸変成 C_9 系石油樹脂などの軟化点 $80\sim 200^\circ\text{C}$ の石油樹脂)、DCPD樹脂(たとえばシクロペンタジエン系石油樹脂、水添シクロペンタジエン系石油樹脂、シクロペンタジエン- C_9 共重合石油樹脂、水添シクロペンタジエン- C_9 共重合体石油樹脂、シクロペンタジエン- C_5-C_9 共重合石油樹脂、水添シクロペンタジエン- C_5-C_9 共重合体石油樹脂などの軟化点 $80\sim 200^\circ\text{C}$ のDCPD樹脂)などを混合して用いることもできる。

本発明の組成物においては、通常結晶性プロピレン重合体に添加される各種の添加剤、たとえばフェノール系、チオエーテル系、リン系などの酸化防止剤、光安定剤、重金属不活性化物(銅害防止剤)、透明化剤、造核剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、無滴剤、過酸化物のごときラジカル発生剤、難燃剤、難燃助剤、顔料、ハロゲン補足剤、金属石ケン類などの分散剤もしくは中和剤、有機系や無機系の抗菌剤、無機充填剤(たとえば、マイカ、ウォラストナイト、ゼオライト、ベントナイト、パーライト、ケイソウ土、アスベスト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ガラス繊維、チタン酸カリウム、炭素繊維、カーボンブラック、グラファイト及び金属繊維など)、カップリング剤(たとえばシラン系、チタネート系、ボロン系、アルミネート系、ジルコアルミネート系など)の如き表面処理剤で表面処理された前記無機充填剤又は有機充填剤(たとえば木粉、パルプ、故紙、合成紙、天然繊維など)を本発明の目的を損なわない範囲で併用することができる。

本発明の組成物は、たとえば本発明で用いるポリプロピレン/プロピレン・エチレン共重合体に通常結晶性プロピレン重合体に添加される前述の各種添加剤のそれぞれ所定量を通常の混合装置、たとえばヘンシェルミキサー(商品名)、スーパーミキサー、リボンブレンダー、バンバリミキサーなどを用いて混合し、通常の単軸押出機、二軸押出機、ブラレンダー又はロールなどで、熔融混練温度

170℃～300℃、好ましくは190℃～250℃、さらに好ましくは190℃～220℃で熔融、混練、ペレタイズすることにより得ることができる。得られた組成物は射出成形法、押出成形法、ブロー成形法などの各種成形法により目的とする成形品の製造に供される。

5

実施例

以下本発明の実施例および比較例により詳細に説明するが、得られた組成物の物性の測定法は以下のとおりである、

(1) メルトフローレート

10 ASTM D-1238 (単位: g/10分) に準拠し、測定温度230℃、荷重2.16kgにより行った。

(2) タイ分子体積分率 (β)

15 重合工程(I)における β 値の測定は石川優らによってポリマー、37巻、24号、5375-5379頁(1996年)(Polymer., Vol.37, No.24, 5375-5379 (1996))に発表されている方法に基き行い、具体的には以下のとおりに行った。

20 バージンポリマー100重量部に、フェノール系熱安定剤であるIRGANOX 1010 (テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン)(チバガイギー社製)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を加え高速攪拌式混合機(例えば商品名ヘンシェルミキサー)で室温下にて2分混合し、該混合物をスクリー径40mmの押出造粒機を用いて200℃で造粒した。ついで該造粒物をプレス機で熔融樹脂温度230℃、4MPaの条件下にて3分間加熱した後、30℃、14.8MPaの条件下にて3分間冷却したのち、金型からとりだし、厚さ0.5mmの圧縮成形シートを得た。この圧縮シートから縦50mm、横6mmの短冊片を打ち
25 抜き、試験片を得た。東洋精機ストログラフを使用し、40℃にて変位速度10mm/分にて縦方向に該試験片をチャック間距離(10mm)の7倍延伸し、延伸した該引張試験片のくびれているネッキング部分をハサミで切断した。次に該

切断片の厚み（a）、幅（b）を測定し、再び40℃にて変位速度10mm／分にて縦方向に試験片を延伸し弾性率：E（GPa）を測定した。また示差熱走査熱量計（109型DSC、デュポン社製）に7倍延伸した切り出し試験片を10mg充填し、昇温速度20℃で加熱したときに得られるサーモグラムのピークから結晶化度：Xc（％）を測定した。

上記測定で得られた弾性率E及び結晶化度：Xc（％）を下式に代入しタイ分子体積分率βを求めた。

$$\beta = (1 - 0.01 X_c) E / (41 (\text{GPa}) - 0.01 X_c \cdot E)$$

（3）プロピレン・エチレン共重合体中のエチレン含量

予めプロピレンとエチレンの反応量比を変化させた共重合体を作り、これを標準サンプルとして赤外吸収スペクトルにより検量線を作成した。この検量線を用いて、赤外線吸収スペクトルにより全重合体中のエチレン含量およびプロピレン・エチレン共重合体中のエチレン含量を求めた。尚、全重合体中のエチレン含量はIRの720 cm⁻¹の吸収から求め、プロピレン・エチレン共重合体中のエチレン含量は720 cm⁻¹と730 cm⁻¹の比から求めた。

（4）重合工程（I）の重合体と重合工程（II）の重合体の重量比

上述した全重合体中のエチレン含量及びプロピレン・エチレン共重合体中のエチレン含量の値を用いて、重合工程（I）の重合体と重合工程（II）の重合体の重量比を求めた。

$$A = (B / C) \times 100$$

A：全重合体中のプロピレン・エチレン共重合体重量

B：全重合体中のエチレン含量

C：プロピレン・エチレン共重合体中のエチレン含量

（5）剛性：

曲げ試験により評価した。すなわち得られた共重合体組成物のペレットを用いて長さ100mm、幅10mm、厚み4mmの試験片を射出成形機を用いて、シリンダ温度210℃、金型温度40℃で作成し、該試験片を用いて曲げ弾性率を測定（JISK 7203に準拠）することにより剛性を評価した。高剛性の材

料とは曲げ弾性率の大きなものをいう。

(6) 耐衝撃性：

アイゾット衝撃試験により評価した。すなわち得られた共重合体組成物のペレットを用いて長さ63.5mm、幅13mm、厚み3.5mmの試験片（ノッチ有り）を射出成形機を用いて、シリンダ温度210℃、金型温度40℃で作成し、該試験片を用いて23℃におけるアイゾット衝撃強度を測定（JISK 7110に準拠）することにより耐衝撃性を評価した。耐衝撃性の優れた材料とはアイゾット衝撃強度の大きいものをいう。

《実施例1》

10 a) 触媒の調製

150gのマグネシウムエトキサイド、275mlの2-エチルヘキシルアルコール及び300mlのトルエン混合物を0.3MPaの二酸化炭素雰囲気のもとで93℃で3時間攪拌した後、さらに400mlのトルエンと400mlのn-デカンを加えた。以下この溶液を炭酸マグネシウム溶液と称する。

15 100mlのトルエン、30mlのクロロベンゼン、9mlのテトラエトキシシラン、8.5mlの四塩化チタン及び100mlのイソパールG（平均炭素数10のイソパラフィン系炭化水素、沸点156～176℃）を30℃で5分間攪拌し、前記炭酸マグネシウム溶液を50ml添加した。

これを5分間攪拌した後、22mlのテトラヒドロフランを添加し、60℃で20 1時間攪拌した。攪拌を停止し上澄み液を除去後、生成した固体を50mlのトルエンで洗浄した。得られた固体に100mlのクロロベンゼンと100mlの四塩化チタンを添加し135℃で1時間攪拌した。

攪拌を停止し、上澄み液を除去後、250mlのクロロベンゼン、100mlの四塩化チタン及び2.1mlのフタル酸ジ-n-ブチルを添加し、135℃で25 1.5時間攪拌した。

上澄み液を除去後、600mlのトルエン、800mlのイソパールG、400mlのヘキサンで順次固体を洗浄して固体触媒成分を採取した。この固体触媒成分の組成はチタン2.3重量%、塩素55重量%、マグネシウム17重量%及

びフタル酸ジ-*n*-ブチル 7.5 重量%であった。

b) 予備活性化触媒の調整

内容積 50 リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換した後、*n*-ヘキサン 40 リットルを投入し、前記の固体生成物 75 g、トリエチル
5 アルミニウム 13 g を室温で加えた後、プロピレン 100 g を 120 分間かけて
供給し、未反応プロピレンを除去し、予備活性化触媒スラリーを得た。

c) 重合工程 (I)

200 リットルの第 1 重合器に毎時プロピレン 7 kg/時間、*n*-ヘキサン
26 リットル/時間、トリエチルアルミニウム 8.9 g/時間、有機ケイ素化合物
10 物としてジ-*i*-プロピルジメトキシシラン 6.9 g/時間を連続的に供給し器
内温度を 70 °C、全圧が 0.8 MPa になるように該予備活性化スラリーを添加
(400 ml/時間) し、気相部の水素/プロピレン濃度比を 0.24 に維持し
ながら、プロピレンと水素を供給して重合を行った後、重合スラリーを第 2 重合
器へ供給し、引き続きプロピレンと水素を供給し器内温度 70 °C、全圧を 1.0
15 MPa、気相部の水素/プロピレン濃度比を 0.24 に維持しながらさらに重合
を行った後、重合スラリーを第 1 落圧槽へ供給した。

第 1 落圧槽は 60 °C、0.5 kg/cm² G に調節し、テトラエチレングリコ
ールジメチルエーテルを、固体触媒中の Ti 1 モル当たり、10.0 モル (即ち、
10.0 モル/Ti モル) 添加した。

20 第 1 落圧槽から抜き出したスラリーは第 3 重合器へ供給した。

d) 重合工程 (II)

第 3 重合器は 60 °C に保ち、プロピレンを 1.7 kg/時間、エチレンを 0.5
kg/時間、気相水素濃度が 1 モル% となるように水素を供給した。第 3 重合器
を出たスラリーは第 2 落圧槽で落圧し、メタノールで触媒を失活させ、さらにカ
セイソーダ水で中和後水洗、パウダー分離、乾燥工程を経て製品パウダーを回収
25 した (約 8 kg/時間)。得られたポリプロピレン/プロピレン・エチレン共重
合体組成物を分析し、それらの結果を表 1 に示した。

e) 射出成形品の製造

上記で得られた製品パウダー 3.0 kg に、フェノール系熱安定剤 0.003 kg、ステアリン酸カルシウム 0.003 kg を加え、高速攪拌式混合機（註ヘンシェルミキサー、商品名）で室温下に 2 分混合し、該混合物をスクリュウー径 40 mm の押出造粒機を用いて 200℃ で造粒した。ついで、該造粒物を射出成形機で溶融樹脂温度 210℃、金形温度 40℃ で J I S 形のテストピースを作成し、さらにテストピースを湿度 50%、室温 23℃ の室内で 72 時間保持し状態調整して、機械物性評価用の試料を得た。評価結果を表 2 に示した。

《実施例 2》

10 実施例 1 にて用いた触媒系のうち、ジ-*i*-プロピルジメトキシシランの代わりにジシクロペンチルジメトキシシラン、プロピルトリエトキシシランの 2 種類の有機ケイ素化合物を使用した以外は、実施例 1 と同様に重合を行った。結果を表 1 および表 2 に示した。

《実施例 3～6》

15 実施例 1 と同様の触媒を使用し、同様の重合方法で、エチレン/プロピレン比率、水素濃度を変化させ、本発明の方法により各種共重合体組成物を合成し、物性を測定した。結果を表 1 および表 2 に示した。

《比較例 1》

20 実施例 1 にて用いた触媒のうち、固体触媒成分を特開昭 58-201816 号公報の実施例 1 に記載されている還元型触媒に、トリエチルアルミニウムをジエチルアルミニウムクロライドに、ジ-*i*-プロピルジメトキシシランを *p*-トルイル酸メチルに変更した以外は、実施例 1 と同様に行った。その結果を表 1 及び表 2 に示した。

《比較例 2～4》

25 実施例 1 の重合条件を表 1 にて示す条件に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。その結果を表 1 及び表 2 に示した。

表 1

	重合工程 (I)				重合工程 (II)			
	重合割合 (wt%)	MFR(I) (g/10min)	密度 (g/cm ³)	β (%)	重合割合 (wt%)	MFR(II) (g/10min)	C 3 / C 2 [wt%(ratio)]	log(MFR(I)/MFR(II))
実施例 1	90	96	0.90	1.39	10	0.001	60/40	5.0
実施例 2	90	93	0.90	1.38	10	0.001	60/40	5.0
実施例 3	90	99	0.90	1.38	10	0.001	60/40	5.0
実施例 4	90	71	0.90	1.50	10	0.00001	60/40	6.9
実施例 5	94	98	0.90	1.38	6	0.00001	60/40	6.0
実施例 6	90	89	0.90	1.40	10	0.00001	75/25	5.9
比較例 1	90	95	0.90	1.11	10	0.001	60/40	5.0
比較例 2	90	96	0.90	1.39	10	0.00007	90/10	5.1
比較例 3	90	94	0.90	1.39	10	0.00007	10/90	5.1
比較例 4	50	95	0.90	1.38	50	0.002	60/40	4.7

表 2

	全重合体組成物		
	MFR (g/10min)	曲げ弾性率 (MPa)	アイゾット衝撃値 (J/m, 23°C)
5 実施例 1	29	1580	99
実施例 2	30	1580	82
実施例 3	31	1589	85
実施例 4	15	1616	230
実施例 5	43	1598	80
10 実施例 6	23	1616	95
比較例 1	30	1110	70
比較例 2	29	1349	30
比較例 3	29	1252	45
比較例 4	0.4	500	400

産業上の利用可能性

前記実施例にも示したように、本発明のポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物はメルトフローレートが高いにもかかわらず、高剛性で、高靱性である。

また本発明の製造法は重合工程が連続で実施でき、かつ組成の制御も容易であることから、製品ばらつきの少ない共重合体組成を提供することを可能にした。

請 求 の 範 囲

1. 第1段階（重合工程（I））で高立体規則性触媒及び水素存在下にプロピレンの重合を実施して、メルトフローレート（ASTM D-1238、以下同様）が15～99 g/10分の範囲内で、配向した試料から測定し得られた、

$$\beta = (1 - 0.01 X_c) E / (41 - 0.01 X_c \cdot E)$$

X_c : 結晶化度（%）、 E （GPa）：弾性率

で与えられる、タイ分子体積分率（ β ）が1.38%以上であるプロピレン重合体を最終的に得られる組成物の全重量の60～95重量%を製造し、

次いで第2段階（重合工程（II））で第一段階で製造された生成物に、エチレンの含有量が20～80重量%となるように、エチレンおよびプロピレンを供給してプロピレン・エチレン共重合体を最終的に得られる組成物の全重量の5～40重量%製造することにより得られる、

メルトフローレートが1～80 g/10分である、ポリプロピレン/プロピレン・エチレン共重合体組成物。

2. 重合工程（I）で得られるプロピレン重合体のメルトフローレート（MFR（i））と重合工程（II）で得られるプロピレン・エチレン共重合体のメルトフローレート（MFR（ii））の比MFR（i）/MFR（ii）の常用対数の値が2～9である請求の範囲第1項に記載のポリプロピレン/プロピレン・エチレン共重合体組成物。

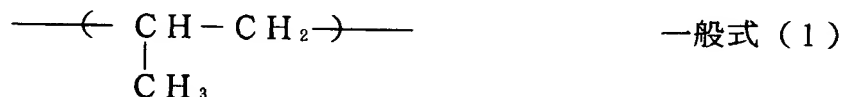
3. 重合工程（I）で得られるプロピレン重合体のメルトフローレート（MFR（i））と重合工程（II）で得られるエチレン・プロピレン共重合体のメルトフローレート（MFR（ii））の比MFR（i）/MFR（ii）の常用対数の値が4～7である請求の範囲第1項に記載のポリプロピレン/プロピレン・エチレン共重合体組成物。

4. 該組成物のメルトフローレートが20～30 g/10分である請求の範囲第1項に記載のポリプロピレン/プロピレン・エチレン共重合体組成物。

5. 該組成物のメルトフローレートが40～80 g/10分である請求の範囲

第1項に記載のポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物。

6. 該プロピレン重合体が、下記一般式(1)で表される繰り返し単位からなる、数平均分子量が10000～60000、密度が0.90～0.92 g/cm³、タイ分子体積分率(β)が、1.38%以上であるプロピレン重合体である請求の範囲第1項に記載のポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物。



7. 高立体規則性触媒を用い、第1段階(重合工程(I))で高立体規則性触媒及び水素存在下にプロピレンの重合を実施して、メルトフローレート(ASTM D-1238、以下同様)が15～99 g/10分の範囲内で、配向した試料から測定し得られた、

$$\beta = (1 - 0.01X_c)E / (41 - 0.01X_c \cdot E)$$

X_c: 結晶化度(%), E(GPa): 弾性率

で与えられる、タイ分子体積分率(β)が1.38%以上であるプロピレン重合体を最終的に得られる組成物の全重量の60から95重量%を製造し、

次いで第2段階(重合工程(II))で第一段階で製造された生成物に、エチレンの含有量が20～80重量%となるように、エチレンおよびプロピレンを供給してプロピレン・エチレン共重合体を最終的に得られる組成物の全重量の5～40重量%製造することにより得られる、

メルトフローレートが1～80 g/10分である、ポリプロピレン／プロピレン・エチレン共重合体組成物の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F297/08, C08L23/12 // C08F110/06, C08F210/16, (C08L23/12, C08L23:16) (C08L23/12, C08L23:08)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F297/08, C08L23/00-23/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-59766, A (Chisso Corp.), 5 March, 1996 (05. 03. 96), Claims & EP, 700943, A1	1-7
A	JP, 5-117342, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 14 May, 1993 (14. 05. 93), Claims (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 October, 1998 (20. 10. 98)Date of mailing of the international search report
27 October, 1998 (27. 10. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08F297/08, C08L23/12//C08F110/06, C08F210/16, (C08L23/12, C08L23:16) (C08L23/12, C08L23:08)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08F297/08, C08L23/00-23/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-59766, A (チッソ株式会社) 05. 3月. 1996 (05. 03. 96), 特許請求の範囲 & E P, 700943, A1	1-7
A	J P, 5-117342, A (三菱油化株式会社) 14. 5月. 1993 (14. 05. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたものの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 10. 98

国際調査報告の発送日

27.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

一色 由美子

4 J

7537

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

